

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 39 38 730 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 01 B 33/12  
// C 04 B 35/14

②1 Aktenzeichen: P 39 38 730.5  
②2 Anmeldetag: 23. 11. 89  
④3 Offenlegungstag: 29. 5. 91

DE 39 38 730 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Hachgenei, Johannes W., Dr.; Novotny, Rudolf, Dr.;  
Dolhaine, Hans, Dr.; Christophliemk, Peter, Dr., 4000  
Düsseldorf, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100°C und 1700°C erhitzt.

DE 39 38 730 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen aus Quarzsand. Die reaktiven Phasen bestehen dabei aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat und zeichnen sich durch einen geringen Anteil an Quarz aus.

Bei Normaldruck sind drei kristalline Modifikationen des Siliziumdioxids bekannt. Es handelt sich dabei um den Quarz, den Tridymit und den Cristobalit. Quarz ist die bis 870°C stabile Phase, danach der Tridymit, welcher oberhalb von 1470°C in den Cristobalit übergeht (Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 81., – 90. Auflage, Verlag De Gruyter, Berlin 1976, Seite 545). Die Umwandlung innerhalb dieser Modifikationen ist nur über Bindungsbruch und Bildung neuer Si-O-Si-Bindungen möglich.

Tridymit und Cristobalit besitzen eine offenere Struktur als der Quarz, was sich auch in den unterschiedlichen Dichten (2,65 g/cm<sup>3</sup> für Quarz, ca. 2,3 g/cm<sup>3</sup> für Tridymit und Cristobalit) und in der erhöhten Reaktivität, z. B. für die hydrothermale Herstellung von Natrium-Polysilikaten, zeigt.

Ziel verschiedener Arbeiten ist die Herstellung von Cristobalit, der wegen seiner weißen Farbe und zur Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten vor allem als Roh- und Füllstoff beispielsweise bei keramischen Produkten aber auch zur Herstellung von Farben eingesetzt wird.

Cristobalit wird durch Umwandlung von Quarzsanden im Drehrohrföfen bei Temperaturen von ca. 1500°C unter Alkalizusatz hergestellt (Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 21 (1982), Seite 442).

EP-A-02 83 933 beschreibt die Herstellung von Cristobalit aus amorphem Siliziumdioxid mit einer bestimmten spezifischen Oberfläche bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1300°C. Das amorphe Siliziumdioxid muß dazu hergestellt werden und zeichnet sich bereits durch eine erhöhte Reaktivität aus. Als Katalysator für diese Reaktion werden Alkalimetallverbindungen, die Lithium, Natrium oder Kalium enthalten, vorgeschlagen. Diese Verbindungen werden in sehr kleinen Mengen eingesetzt, da sie anschließend aus dem Cristobalit durch Behandlung bei Temperaturen über 1300°C wieder entfernt werden müssen. Das gesamte Verfahren zeichnet sich durch sehr lange Reaktionszeiten aus.

Die Phasenumwandlung von Quarz zu Cristobalit ohne Katalysatorzusatz wurde in vielen Arbeiten untersucht. Schneider et al (Materials Science Forum, 7, (1986) Seite 91 ff) beschreiben eine solche Phasenumwandlung, die mehrere Stunden bis Tage benötigt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden sehr stark durch die Kristallinität des Quarzes und durch den Anteil an Verunreinigungen bestimmt. Die Untersuchungen zeigen eindeutig, daß die Umwandlung über amorphe Zwischenphasen abläuft. Ibrahim et al (La Ceramica, (1985) Seite 19 ff) beschreiben die Reaktion von Quarz mit aktivierten Silikaten im Temperaturbereich von 1350°C und 1500°C. Danach bilden sich innerhalb von drei Tagen Gemische von Tridymit und Cristobalit.

In der Literatur besteht keine Einigkeit darüber ob Tridymit überhaupt ohne Verunreinigungen stabil ist. Größere Mengen an Begleitelementen (Alkalimetalle, Aluminium) begünstigen die Ausbildung von Tridymit, der häufig viele Baufehler im Kristallgerüst besitzt. Nach Novakovic et al (Interceram, (1986) Seite 29 – 30) verläuft die Umwandlung zu Tridymit (1350°C, 114 Stunden, Li-Katalyse) zuerst über Cristobalit, der sich in einem zweiten Schritt zu Tridymit umwandelt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aus Quarzsand reaktive Siliziumdioxid-Phasen bereitzustellen, die sich durch einen sehr geringen Quarz-Anteil auszeichnen. Die Reaktionstemperaturen und vor allem die Reaktionszeiten sollten dabei geringer bzw. kürzer sein als die von bekannten Verfahren.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100°C und 1700°C erhitzt.

Wenn hier und auch nachfolgend von einem Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Alkalimetalloxid die Rede ist, so wird darunter das Molverhältnis des im Quarzsand enthaltenen Siliziumdioxids zum Alkalimetalloxid, bezogen auf die jeweils eingesetzte Alkalimetallverbindung, verstanden.

Die gemäß diesem Verfahren erhaltenen reaktiven Siliziumdioxid-Phasen bestehen aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat und zeichnen sich durch einen geringen Anteil von Quarz aus, wie durch Röntgenbeugungs-Analysen ermittelt wurde.

Die Reaktionszeiten sinken mit steigender Reaktionstemperatur und verkürzen sich insbesondere ab 1300°C. Bei 1400°C und einem Katalysatorzusatz von 5 Gew.-% Natriumhydroxid, entsprechend einem Molverhältnis von Siliziumdioxid zu Alkalimetalloxid von 1 : 0,0375, war nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten im Reaktionsprodukt dieses Beispiels kein Quarz-Restanteil mehr nachweisbar.

Die Reaktionstemperaturen können noch weiter erhöht werden, wodurch die Reaktionszeit, bezogen auf einen bestimmten Katalysator, weiter verkürzt werden kann. Eine Senkung der Temperatur auf 1200°C führt zu einem Anstieg der Restanteile an Quarz.

Der Restanteil an Quarz verändert sich bei Variation des Anteils an Katalysator. Beispielsweise steigt bei einer Reaktionszeit von 60 Minuten und bei Verwendung von Natriumhydroxid als Katalysator der Restanteil an Quarz von 0 Gew.-% (Siliziumdioxid : Natriumoxid = 1 : 0,0375) auf 2 Gew.-% (Siliziumdioxid : Natriumoxid = 1 : 0,0038). Bei Einsatz von Kaliumhydroxid werden bei niedrigeren Reaktionstemperaturen noch geringere Quarz-Restanteile gefunden (vgl. Tabelle 1).

Als besonders bevorzugt zur Durchführung der Reaktion haben sich Molverhältnisse von Siliziumdioxid zu Alkalimetalloxid von 1 : 0,0035 bis 1 : 0,05 erwiesen, was beispielsweise einem Zusatz von 0,45 Gew.-% bis 6,45 Gew.-% im Falle von Natriumhydroxid entspricht. Übertragen auf den Zusatz von Kaliumhydroxid entspricht

dies 0,63 Gew.-% bis 9,0 Gew.-%.

Als Katalysatoren können erfindungsgemäß Alkalimetallverbindungen eingesetzt werden, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen. Es sind dies insbesondere Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, sowie die Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfate, Sulfite, Oxalate oder Formiate dieser Alkalimetalle.

Eine besonders gleichmäßige Verteilung des Katalysators über den Quarzsand wird dadurch erzielt, daß man eine 5 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung oder Aufschlämmung der Alkalimetallverbindung auf den Quarzsand aufbringt. Besonders geeignete Konzentrationen dieser Lösungen liegen zwischen 15 und 25 Gew.-%.

Der Quarzsand wird, wie in den Beispielen näher ausgeführt, mit der entsprechenden Menge einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung gemischt und über eine definierte Zeit in einem Muffelofen, Drehrohrofen oder Schachtofen getempert. Die Verwendung von Drehrohröfen empfiehlt sich vor allem für die Durchführung des Verfahrens in größerem Maßstab.

Wie die Beispiele zeigen (Tabelle 1), nehmen die Restanteile an Quarz mit steigender Temperatur bezogen auf eine bestimmte Reaktionszeit ab. Dabei steigt die Wirksamkeit des Alkalimetallkatalysators in der Reihe Lithium-, Natrium-, Kaliumoxid an.

In Beispiel 1 (a-c) wurden die Proben bei einer Temperatur von 1400°C getempert. Bei einem Zusatz von 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung ist bereits nach 15 Minuten 90% des Quarzes abreagiert. Bei einer Katalysatormenge von 5 Gew.-% Natriumhydroxid ist nach 30 Minuten kein Quarz mehr in den Proben zu finden. Bei 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid-Zugabe ist innerhalb einer Stunde die Reaktion vollständig.

Bei einer Temperatur von 1300°C (Beispiel 2a-c) verläuft die Reaktion langsamer, aber auch dann sind bei einer Katalysatormenge von 5 Gew.-% innerhalb einer halben Stunde 97% des Quarzes abreagiert.

Bei einem Zusatz von 1 Gew.-% Natriumhydroxid sind nach 3 Stunden nur noch Spuren an Quarz im Reaktionsgemisch nachzuweisen.

Eine Reaktionstemperatur von 1200°C (Beispiel 3a-c) führt innerhalb von 3 Stunden noch nicht zu einer vollständigen Umwandlung des Quarzes in reaktive Phasen, doch werden hier auch Umsätze von über 80% erreicht.

Eine Reaktionstemperatur von mindestens 1300°C, d. h. im Bereich von 1300 bis 1700°C, ist daher besonders bevorzugt. Im Sinne der Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man das Verfahren bei Reaktionszeiten von 10 bis 180 Minuten, insbesondere von weniger als 60 Minuten — d. h. bei Reaktionszeiten im Bereich von 10 bis zu 60 Minuten — durchführt.

Beispiel 4 (a-c) zeigt die besonders hohe katalytische Aktivität von Kalium-Salzen. Schon durch die Zugabe von 0,7 Gew.-% Kaliumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung (entsprechend einem molaren Verhältnis von Siliziumdioxid : Kaliumoxid = 1 : 0,00375) werden bei einer Temperatur von 1300°C höhere Umsätze im Vergleich zu Zusätzen von 5 Gew.-% Natriumhydroxid erreicht.

Bei der Zugabe von festem Natriumcarbonat zu dem Quarzsand wird ein nicht so hoher Grad der Phasenumwandlung erreicht, wie bei der Zugabe von wäßriger Natriumhydroxid-Lösung, der Trend ist jedoch derselbe (Beispiel 5). Die Ursache hierfür ist in der nicht so gleichmäßigen Verteilung des Katalysators über den Quarzsand, verglichen mit der Verwendung von Lösungen der Alkalimetallverbindungen zu sehen.

Beispiel 6 gibt die Ergebnisse der durch Natriumsulfat-Zusatz — in wäßriger Lösung — katalysierten Reaktion wieder. Beispiel 7 zeigt die Resultate der durch Lithiumhydroxid — gleichfalls in wäßriger Lösung — katalysierten Reaktion.

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry, "DSC") kann der Restquarz-Gehalt der Proben bestimmt werden. Durch Röntgenbeugungs-Analyse ("RBA") und DSC können die Anteile der Reaktionsprodukte in den einzelnen Proben abgeschätzt werden. Dabei zeigt sich, daß in einem ersten Reaktionsschritt Cristobalit gebildet wird, obwohl alle Reaktionen unterhalb der thermodynamischen Stabilitätstemperatur für Cristobalit durchgeführt wurden. Erst bei längeren Reaktionszeiten und bevorzugt bei hohen Katalysatormengen bildet sich in einem zweiten Reaktionsschritt Tridymit. Die Tabelle 2 gibt in groben Werten das Verhältnis von Cristobalit zu Tridymit wieder. Hierbei wird kein Unterschied zwischen den Natrium- und Kalium-katalysierten Reaktionen beobachtet.

Bei der Addition der Anteile der Reaktionskomponenten mit Hilfe der DSC erkennt man, daß bei mittleren Reaktionsgraden (Quarzsatz vom ca. 60%) erhebliche Anteile an amorphen Phasen in den Proben vorhanden sind, z. B. 40% in Beispiel 2c nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten. Diese amorphen Phasen bestehen aus Alkalimetallsilikaten und amorphem Siliziumdioxid. Die Anteile an Alkalimetallsilikat sind auf die an der Reaktion beteiligten Alkalimetallverbindungen zurückzuführen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

#### Beispiele

Der zur Reaktion gebrachte Quarzsand enthielt > 99,9% Siliziumdioxid und war natürlichen Ursprungs. Für die Reaktionen, die mit Lösungen der Alkalimetallverbindungen durchgeführt wurden, wurde die jeweilige Alkalimetallverbindung in gerade soviel Wasser gelöst, daß der Quarzsand mit der Lösung bedeckt war. Danach wurde langsam getrocknet und der trockene Sand kräftig gemischt. Bei Reaktionen bei denen die Alkalimetallverbindung nicht in wäßriger Lösung dem Quarzsand beigemischt wurde, wurden die beiden festen Komponenten vor der Reaktion innig miteinander vermengt und über einen Zeitraum zwischen 10 und 180 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, erhitzt. Als Reaktionsgefäß diente ein glasierter Aluminiumoxid-Tiegel.

Temperaturen und Reaktionszeiten für die einzelnen Beispiele sind aus der nachstehenden Tabelle 1 ersichtlich. Neben dem Gew.-Anteil an Alkalimetallverbindung ist in Tabelle 1 außerdem das Molverhältnis von SiO<sub>2</sub>

zu Alkalimetalloxid angegeben.

Tabelle 1

5	Bsp. Nr.	Temp. (°C)	Katalysator-Zusatz, Gew.-% (SiO <sub>2</sub> : Alkalimetall-oxid)	Restanteile an Quarz (in Gew.-%) nach Reaktionszeit		
				15 min	30 min	60 min
10	1a	1400	0,5% NaOH (1 : 0,0038)	10	5	2
	1b	1400	1% NaOH (1 : 0,0077)	3	2	0
	1c	1400	5% NaOH (1 : 0,0375)	3	0	0
			30 min	60 min	180 min	
15	2a	1300	0,5% NaOH (1 : 0,0038)	55	22	1
	2b	1300	1% NaOH (1 : 0,0077)	37	7	1
	2c	1300	5% NaOH (1 : 0,0375)	14	3	0
20	3a	1200	0,5% NaOH (1 : 0,0038)	> 50	> 30	16
	3b	1200	1% NaOH (1 : 0,0077)	> 50	29	15
	3c	1200	5% NaOH (1 : 0,0375)	> 50	15	8
	4a	1300	0,7% KOH (1 : 0,0038)	7	2	0
	4b	1300	1,4% KOH (1 : 0,0077)	5	2	0
	4c	1300	7% KOH (1 : 0,0375)	3	0	0
25	5	1300	6,6% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1 : 0,0375)	23	16	1
	6	1300	8,9% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 : 0,0375)	24	10	1
	7	1300	0,06% LiOH (1 : 0,0077)	50	12	3

Tabelle 2

Verhältnis Cristobalit : Tridymit bei getemperten Quarzsanden (Abschätzung aus RBA-Diagrammen)

Beispiel Nr. *)	Reaktionszeit (min)	Verhältnis Cristobalit : Tridymit
1a	15—60	nur Cristobalit
1b	15	nur Cristobalit
1b	30	10 : 1
1b	60	5 : 1
1c	15	5 : 1
1c	30	1 : 1
1c	60	1 : 3
2a	60	nur Cristobalit
2a	180	10 : 1
2b	30	10 : 1
2b	60	5 : 1
2b	180	3 : 1
2c	30	5 : 1
2c	60	1 : 1
2c	180	1 : 10

\*) Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100°C und 1700°C erhitzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Siliziumdioxid-Phasen aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat bestehen.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallverbindungen insbesondere aus der Gruppe Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, sowie der Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfate, Sulfite, Oxalate oder Formiate dieser Alkalimetalle ausgewählt werden.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis-3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu

# DE 39 38 730 A1

Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0035 und 1 : 0,05 beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch auf eine Temperatur von mindestens 1300°C erhitzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit 10 bis 180 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —